

Doc. 1-1 on ss 10 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## O-W emulsion based drilling fluids - contg. oleophilic alcohol(s) having improved ecological properties

Patent Number : EP-398112

International patents classification : C08L-009/08 C09K-007/00 C09K-007/02 C09K-007/06 C08L-007/00 C10M-105/32 C10M-173/00 E21B-021/14

### • Abstract :

EP-398112 A Novel water-based O/W emulsion drilling fluids (I) in a homogeneous aq. phase containing a 5-50 esp. 8-40 wt.% stable dispersed oil phase with dissolved and/or dispersed auxiliary agents such as emulsifiers, fluid-loss additives, wetting agents, finely divided weighting materials, salts, alkali reserves and/or disinfectants.

A substantial proportion of the dispersed oil phase is formed from mono and/or multi-functional water-dispersible natural and/or synthetic alcohols (I) which are liquid or pliable at the working temp. with a flash point of at least 80 deg.C or from corresp. solns. of mono- and/or multi-valent alcohols in ecologically acceptable, water-insoluble oils.

USE/ADVANTAGE - (I) are used in the off-shore drilling of crude oil and/or natural gas deposits. (II) are used as dispersed oil phases of (I) for the environmentally friendly opening of cycological formations. (Dwg.0/0)

**EP-472558**

B Use of at least largely water-insoluble, mono- and/or polyfunctional alcohols of natural and/or synthetic origin which are fluid and/or at least plastically deformable at working temperature and have flash points of at least 80 deg.C, or corresponding solutions of mono- and/or polyhydric alcohols in ecologically acceptable water-insoluble oils as a dispersed oil phase of water-based O/W-emulsion drilling fluids, which are suitable for an environmentally considerate development of geological formations and which contain, if desired, insoluble, finely particulate weighting agents for the formation of water-based O/W-emulsion drilling muds and/or further additives such as emulsifiers, fluid-loss additives, wetting agents, alkali reserves and/or auxiliary substances for the inhibition of drilled rock of high water-sensitivity. (Dwg.0/0)

US5194422 A Water based, oil in water emulsion drilling fluid for environmentally friendly development of geological formations comprises (A) a continuous aq. phase contg. 5-50 wt.% oil phase dispersed in it, based on the wt. of both phases, (B) an emulsifier, (C) a fluid loss additive, (D) a weighting agent, (E) a viscosifier and (F) an alkali reserve component. The oil phase comprises a water insol. oleophilic mono- or polyfunctional alcohol having a flash point of above 80 deg.C. Pref., the oil phase is contained in an amt. of 8-40 wt.%. The fluid has a pH of 7.2-11. The mono- or polyfunctional alcohol comprises at least 10 wt.% of the oil phases and is free from aromatic constituents. ADVANTAGE - The fluid has good standing and application properties. (Dwg.0/0)

### • Publication data :

Patent Family : EP-398112 A 19901122 DW1990-47 \* AP:  
1990EP-0108533 19900507 DSR: GR  
DE3915875 A 19901122 DW1990-48 AP: 1989DE-3915875  
19890516  
WO9014401 A 19901129 DW1990-50 DSNW: AU BR CA JP  
NO SU US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE  
PT-94046 A 19910108 DW1991-04  
ZA9003414 A 19910130 DW1991-10 AP: 1990ZA-0003414  
19900504  
AU9055609 A 19901218 DW1991-13  
NO9103658 A 19910917 DW1992-04  
EP-472558 A 19920304 DW1992-10 AP: 1990EP-0906999  
19900507 DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE  
BR9007377 A 19920428 DW1992-31 C09K-007/02 FD: Based  
on WO9014440 AP: 1990BR-0007377 19900507; 1990WO-  
EP00735 19900507  
JP04505336 W 19920917 DW1992-44 C09K-007/02 16p FD:  
Based on WO9014401 AP: 1990JP-0506921 19900507; 1990WO-  
EP00735 19900507  
NZ-233682 A 19921125 DW1993-05 C09K-007/02 AP:  
1990NZ-0233682 19900515  
US5194422 A 19930316 DW1993-13 C09K-007/02 11p FD:  
Based on WO9014401 AP: 1990WO-EP00735 19900507; 1991US-  
0773631 19911115  
EP-472558 B1 19940914 DW1994-35 C09K-007/02 Ger 23p FD:  
Based on WO9014401 AP: 1990EP-0906999 19900507; 1990WO-  
EP00735 19900507 DSR: AT BE DE DK ES FR GB GR IT NL  
DE59007158 G 19941020 DW1994-41 C09K-007/02 FD: Based  
on EP-472558; Based on WO9014401 AP: 1990DE-5007158  
19900507; 1990EP-0906999 19900507; 1990WO-EP00735  
19900507  
ES2058911 T3 19941101 DW1994-44 C09K-007/02 FD: Based  
on EP-472558 AP: 1990EP-0906999 19900507  
RU2012587 C1 19940515 DW1995-05 C09K-007/06 4p AP:  
1991SU-5010523 19911115  
NO-301338 B1 19971013 DW1997-48 C09K-007/02 FD:  
Previous Publ. NO9103658 AP: 1990WO-EP00735 19900507;  
1991NO-0003658 19910917

### • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
(FARB ) BAYER AG

Inventor(s) : FUES JF; HEROLD C; MUELLER H; VON  
TAPAVICZA S; JESKE W; OBRECHT W; FUES J; HEROLD CP;  
MULLER H; VONTAPAVIC S; HEROLD KP; TAPAVICHA SF;  
HEROLD K

JP2905594 B2 19990614 DW1999-29 C09K-007/00 12p FD:  
Previous Publ. JP4505336; Based on WO9014401 AP: 1990JP-  
0506921 19900507; 1990WO-EP00735 19900507  
CA2057005 C 20010327 DW2001-37 C08L-009/08 Eng FD:  
Based on WO9014401 AP: 1990CA-2057005 19900507; 1990WO-  
EP00735 19900507; 2000CA-2317320 20000901  
Priority n° : 1989DE-3915875 19890516; 1999DE-1042620  
19990907  
Covered countries : 25  
Publications count : 19  
Cited patents : EP-271943; US3630898; US3676348; US4631136

• Accession codes :

Accession N° : 1990-349915 [47]  
Sec. Acc. n° CPI : C1990-151850

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W10A H01-B06A  
Derwent Classes : A97 H01 Q49

• Update codes :

Basic update code : 1990-47  
Equiv. update code : 1990-48; 1990-50;  
1991-04; 1991-10; 1991-13; 1992-04; 1992-  
10; 1992-31; 1992-44; 1993-05; 1993-13;  
1994-35; 1994-41; 1994-44; 1995-05; 1997-  
48; 1999-29; 2001-37

Others :

UE4 2001-07

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 472 558 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.09.94**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09K 7/02**

(21) Anmeldenummer: **90906999.9**

(22) Anmeldetag: **07.05.90**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP90/00735**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 90/14401 (29.11.90 90/27)**

Verbunden mit 90108533.2/0398112  
(europäische  
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)  
durch Entscheidung vom 12.07.93.

(54) **VERWENDUNG AUSGEWÄHLTER OLEOPHILER ALKOHOLE IN WASSER-BASIERTEN  
BOHRSPÜLUNGEN VOM O/W-EMULSIONSTYP SOWIE ENTSPRECHENDE BOHRSPÜLFLÜSSIGKEITEN  
MIT VERBESSERTER ÖKOLOGISCHER VERTRÄGLICHKEIT.**

(30) Priorität: **16.05.89 DE 3915875**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.03.92 Patentblatt 92/10**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**14.09.94 Patentblatt 94/37**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE DK ES FR GB GR IT NL**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 271 943  
US-A- 3 630 898  
US-A- 3 676 348  
US-A- 4 631 136**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**

**D-40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder: **MÜLLER, Heinz  
Goldregenweg 4  
D-4019 Monheim (DE)  
Erfinder: HEROLD, Claus-Peter  
Ostpreussenstrasse 6  
D-4020 Mettmann (DE)  
Erfinder: VON TAPAVICZA, Stephan  
Thomas-Mann-Strasse 12  
D-4006 Erkrath 2 (DE)  
Erfinder: FUES, Johann-Friedrich  
Herzogstrasse 15  
D-4048 Grevenbroich 5 (DE)**

**EP 0 472 558 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis Wasser-basierter O/W-Emulsionen und darauf aufgebaute O/W-Emulsionsbohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülungen mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat zwar besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf beschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, also auch hier zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen dienen. Sie sind aber neue wertvolle Arbeitsmittel beispielsweise auch beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt, daß durch die erfindungsgemäß ausgewählten, neuen Wasser-basierten O/W-Bohrspülflüssigkeiten der öko-toxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

## Zum Stand der Technik

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte, fließfähige Systeme, die einer der drei folgenden Klassen zugeordnet werden können:

Rein-wäßrige Bohrspülflüssigkeiten, Bohrspülsysteme auf Ölbasis, die in der Regel als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt werden und Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen darstellen, bei denen die wäßrige Phase heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt ist. Die dritte Klasse der bekannten Bohrspülflüssigkeiten ist auf Wasser-basierten O/W-Emulsionen aufgebaut, d.h. auf Flüssigsystemen, die in einer geschlossenen wäßrigen Phase eine heterogene, feindisperse Ölphase enthalten. Die Erfindung beschreibt verbesserte Systeme dieser zuletzt genannten Art.

Bohrspülflüssigkeiten solcher O/W-Emulsionssysteme nehmen in ihren Gebrauchseigenschaften eine Zwischenstellung ein zwischen den rein wäßrigen Systemen und den Öl-basierten Invert-Spülungen. Die Vorteile aber auch Nachteile rein wäßriger Systeme verbinden sich mit den Vor- und Nachteilen der bis heute beschriebenen Öl-basierten Invert-Emulsionen. Ausführliche Sachinformationen finden sich in der einschlägigen Fachliteratur, verwiesen sei beispielsweise auf das Fachbuch George R. Gray und H.C.H. Darley, "Composition in Properties of Oil Well Drilling Fluids", 4. Auflage, 1980/81, Gulf Publishing Company, Houston, und die umfangreiche, darin zitierte Sach- und Patentliteratur sowie auf das Handbuch "Applied Drilling Engineering", Adam T. Bourgoyne, Jr. et al., First Printing Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (USA).

Eine der Hauptschwächen rein Wasser-basierter Bohrspülsysteme liegt in der Interaktion wasserempfindlicher, insbesondere wasserquellbarer Gesteins- und/oder Salzformationen mit der wäßrigen Bohrspülflüssigkeit und den dadurch ausgelösten Sekundärfolgen, insbesondere Bohrlochinstabilität und Eindickung der Bohrspülung. Zahlreiche Vorschläge beschäftigen sich mit der Einschränkung dieses Problemkreises und haben beispielsweise zur Entwicklung der sogenannten Inhibitive Water-Base Muds geführt, vergl. beispielsweise "Applied Drilling Engineering", aao, Kapitel 2, Drilling Fluids, 2.4 sowie Gray und Darley aao, Kapitel 2, insbesondere die Unterkapitel auf den Seiten 50 bis 62 (Muds for "Heaving Shale", Muds for Deep Holes, Non-Dispersed Polymer Muds, Inhibited Muds: Potassium Compounds).

In der jüngeren Praxis haben sich insbesondere Bohrspülungen auf Ölbasis zur Bewältigung der geschilderten Schwierigkeiten durchgesetzt, die aus dem 3-Phasensystem Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe bestehen und Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen sind. Öl-basierte Bohrspülungen waren ursprünglich auf Dieselölfraktionen mit einem Gehalt an Aromaten aufgebaut. Zur Entgiftung und Verminderung der damit geschaffenen ökologischen Problematik ist dann vorgeschlagen worden, weitgehend aromatenfreie Kohlenwasserstofffraktionen - heute auch als "Non-Polluting Oils" bezeichnet - als geschlossene Ölphase einzusetzen, siehe hierzu beispielsweise die Veröffentlichungen E.A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low Toxicity Oil Muds", Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 - 143 sowie R.B. Bennet "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud", Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 - 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Auch die Bohrspülflüssigkeiten vom Typ der Wasser-basierten O/W-Emulsionssysteme benutzen bis heute reine Kohlenwasserstofföle als disperse Ölphase, vergl. hierzu beispielsweise Gray, Darley aao., S. 51/52 unter Kapitel "Oil Emulsion Muds" sowie die tabellarische Zusammenstellung auf S. 25 (Table 1-3) mit den Angaben zu Wasser-basierten Emulsionsspülungen vom Typ der Salt Water Muds, Lime Muds,

Gyp Muds und CL-CLS-Muds.

Bekannt ist in diesem Zusammenhang insbesondere, daß Wasser-basierte O/W-Emulsionsspülungen eine substantielle Verbesserung der rein Wasser-basierten Bohrspülssysteme in vielfacher Hinsicht bedeuten. Gerade in jüngster Zeit werden aber auch kritisch die Vor- und Nachteile solcher Wasser-basierter Emulsionsspülungen im Vergleich mit den Öl-basierten Invert-Systemen verglichen. Anlaß hierfür sind die beträchtlichen ökologischen Bedenken, die heute gegen die zur Zeit gebräuchlichen, Öl-basierten Invert-Spülungen bestehen.

Diese ökologischen Bedenken lassen sich in zwei Problembereiche unterteilen:

Alle Bohrspülssysteme auf Wasser- und/oder Ölbasis benötigen neben den Grundbestandteilen Öl und Wasser eine Mehrzahl von Zusatzstoffen zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften. Genannt seien hier lediglich beispielhaft Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, Fluid-Loss-Additive, Netzmittel, Alkalireserven, Viskositätsregler, gegebenenfalls Hilfsstoffe zur Inhibierung erbohrten Gesteins erhöhter Wasserempfindlichkeit, Desinfektionsmittel und dergleichen. Eine ausführliche Zusammenstellung befindet sich beispielsweise in Gray und Darley, aao., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Die Praxis hat dabei aus heutiger Sicht ökologisch unbedenkliche Zusatzstoffe, aber auch ökologisch bedenkliche oder gar ökologisch unerwünschte Zusatzstoffe entwickelt.

Der zweite Problembereich wird durch die im Rahmen solcher Bohrspülungen eingesetzten Ölphasen bestimmt. Auch die heute als "Non-Polluting Oils" bezeichneten, weitgehend aromatenfreien Kohlenwasserstofffraktionen sind bei ihrer Freigabe in die Umwelt nicht unbedenklich. Eine weitere Minderung der Umweltproblematik - ausgelöst durch die flüssigen Ölphasen der hier betroffenen Art - erscheint dringend erforderlich. Gültigkeit hat das insbesondere beim Niederbringen von Off-Shore-Bohrungen, beispielsweise zur Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgas-Vorkommen, weil das marine Ökosystem besonders empfindlich auf das Einbringen von toxischen und schwer abbaubaren Substanzen reagiert.

Aus jüngerer Zeit bestehen einige Vorschläge zur Minderung dieser zuletzt genannten Problematik. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 Öl-basierte Invert-Bohrspülflüssigkeiten, in denen Non-Polluting Oils Verwendung finden sollen. Als Non-Polluting Oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfraktionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt und durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffraktionen - auch wenn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

In den genannten US-Patentschriften beschreibt dann allerdings kein konkretes Beispiel die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen. Durchweg werden Mineralölfraktionen als geschlossene Ölphase eingesetzt. Tatsächlich kommen Öle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs der genannten Art für Invert-Bohrspülungen aus praktischen Gründen nicht in Betracht. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten, in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits, sowie bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

#### Die älteren Vorschläge der Anmelderin

Eine Reihe älterer Anmeldungen der Anmelderin schildert die Verwendung von biologisch leicht abbaubaren und ökologisch unbedenklichen Esterölen als geschlossene Ölphase in W/O-Invert-Bohrspülssystemen. Verwiesen wird insbesondere auf die älteren Anmeldungen P 38 42 659.5 und P 38 42 703.6 (D 8523 und D 8524) sowie die Abwandlungen brauchbarer Esteröle gemäß den Angaben der älteren Patentanmeldungen P 39 07 391.2 und P 39 07 392.0 (D 8606 und D 8607).

Gegenstand dieser älteren Anmeldungen ist die Verwendung von Esterölen auf Basis jeweils ausgewählter Monocarbonsäuren bzw. Monocarbonsäuregemische und monofunktioneller und gegebenenfalls mehrfunktioneller Alkohole als geschlossene Ölphase in W/O-Invert-Systemen. Die älteren Anmeldungen schildern, daß mit den dort offenbarten Estern bzw. Estergemischen nicht nur in der frischen Bohrspülung befriedigende rheologische Eigenschaften eingestellt werden können, sondern daß es auch gelingt, unter Mitverwendung ausgewählter, bekannter Alkalireserven in der Bohrspülung zu arbeiten ohne daß damit unerwünschte Verdickungen bei einer partiellen Esterhydrolyse zu befürchten sind.

Eine modifizierte Form solcher W/O-Invert-Bohrspülssysteme wird in der älteren Anmeldung P 39 11 238.1 (D 8511) der Anmelderin beschrieben. Beschrieben wird hier die Verwendung von

a) wenigstens weitgehend wasserunlöslichen und im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähigen ein- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs oder von

b) im angegebenen Temperaturbereich fließ- und pumpfähigen Lösungen von wenigstens weitgehend wasserunlöslichen ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen  
als geschlossene Ölphase von Bohrspülungen, die als W/O-Emulsion vorliegen, in der alkoholhaltigen Ölphase eine disperse wäßrige Phase sowie gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe aufweisen. Zur Abmischung mit den wasserunlöslichen Alkoholen sind als ökologisch verträgliche, wasserunlösliche Öle wenigstens anteilsweise Esteröle vorgesehen, wie sie in den zuvor genannten älteren Anmeldungen der Anmelderin beschrieben sind.

Eine wichtige Weiterentwicklung solcher Invert-Bohrspülungen auf Esterölbasis ist Gegenstand der älteren Anmeldung P 39 03 785.1 (D 8543) der Anmelderin.

Die Lehre dieser älteren Anmeldung geht von dem Konzept aus, in Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen ein zusätzliches Additiv mitzuverwenden, das geeignet ist, die erwünschten rheologischen Daten der Bohrspülung im geforderten Bereich auch dann zu halten, wenn im Gebrauch zunehmen größere Mengen an freien Carbonsäuren durch partielle Esterhydrolyse gebildet werden. Vorgesehen ist die Mitverwendung von basischen und zur Salzbildung mit Carbonsäuren befähigten Aminverbindungen ausgeprägt oleophiler Natur und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit als Additiv in der Ölphase.

#### Die Aufgabe der Erfindung und ihre technische Lösung

Die vorliegende Erfindung geht von der Aufgabe aus, Bohrspülensysteme höchster und in dieser Form bisher unbekannter ökologischer Verträglichkeit zu schaffen, die gleichzeitig gute Gebrauchseigenschaften aufweisen und eine befriedigende Verwendung insbesondere auch in Problemgebieten ermöglichen. Die Erfindung will dabei bewußt den Typ der Öl-basierten Invert-Bohrspülensysteme verlassen und zum Typ der Öl-modifizierten Wasser-basierten O/W-Emulsionssysteme zurückkehren. Dabei sollen aber die in den genannten älteren Anmeldungen der Anmelderin beschriebenen Hilfsmittel und die damit verbundenen ökologischen Vorteile nun auch in dieser Klasse von Bohrspülensystemen Verwendung finden.

Die Erfindung will damit in einer ersten Ausführungsform die Vorteile von O/W-Emulsionssystemen gegenüber den reinen, Wasserbasierten Bohrspülungen ausnutzen, gleichzeitig aber die Mineralölphase wenigstens zu einem substantiellen Anteil - vollständig oder anteilsweise - durch ökologisch unbedenkliche Alkohole ausgeprägt oleophilen Charakters austauschen.

In einem weiteren Ansatz will die Erfindung auch den zweiten Problemkreis der Zusatz- und Hilfsstoffe in Bohrspülungen dadurch ökologisch entschärfen, daß aus dem großen Bereich der hier bekannten Zusatzstoffe wenigstens überwiegend und vorzugsweise durchgängig solche Hilfsstoffe gewählt werden, die sich durch ökologische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von wenigstens weitgehend wasserunlöslichen, bei Arbeitstemperatur flüssigen und/oder wenigstens plastisch verformbaren und Flammpunkte von wenigstens 80 °C aufweisenden ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs oder entsprechenden Lösungen von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen als disperse Ölphase von Wasser-basierten O/W-Emulsions-Bohrspülungen, die für eine umweltschonende Erschließung geologischer Formationen geeignet sind und dabei gewünschtenfalls unlösliche, feinteilige Beschwerungsmittel zur Ausbildung von Wasser-basierten O/W-Emulsionsbohrschlamm und/oder weitere Zusatzstoffe wie Emulgatoren, Fluid-Loss-Additive, Netzmittel, Alkalireserven und/oder Hilfsstoffe zur Inhibierung erbohrten Gesteins erhöhter Wasserempfindlichkeit enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung Wasserbasierte O/W-Emulsions-Bohrspülflüssigkeiten, die in einer homogenen wäßrigen Phase eine stabil-disperse Ölphase in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf die Summe der unbeschwerten Wasser- und Ölphase - gewünschtenfalls zusammen mit gelösten und/oder dispergierten Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Fluid-Loss-Additiven, Netzmitteln, feinteiligen Beschwerungsmitteln, Salzen, Alkalireserven und/oder Desinfektionsmitteln enthalten und dadurch gekennzeichnet sind, daß ein wenigstens substantieller Anteil der dispersen Ölphase durch wasserdispergierbare, bei Arbeitstemperatur flüssige oder wenigstens plastisch verformbare und Flammpunkte von wenigstens 80 °C aufweisende ein- und/oder multifunktionelle Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs oder entsprechende Lösungen von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen in ökologisch verträglichen, wasserunlöslichen Ölen gebildet ist.

Für beide Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre gilt die zusätzliche bevorzugte Maßnahme, daß wenigstens überwiegend solche anorganischen und/oder organischen Hilfs- und Zuschlagstoffe für Wasser-basierte Emulsions-Bohrspülungen bzw. Emulsions-Bohrschlamm mitverwendet werden, die ökologisch und toxikologisch wenigstens weitgehend unbedenklich sind. So wird also in den wichtigsten

Ausführungsformen der Erfindung beispielsweise auf den Einsatz von Hilfsmitteln auf Basis löslicher toxischer Schwermetallverbindungen verzichtet.

#### Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung

5 Die Mischungsverhältnisse der Alkohol-/Wasser-Phasen überstreichen den üblichen Bereich für bisher bekannte O/W-Emulsionsbohrspülungen auf Mineralöl-Basis. Die unteren Grenzwerte für die Ölphase liegen üblicherweise bei wenigstens etwa 5 Gew.-% oder bevorzugt zwischen 5 und 10 Gew.-%, beispielsweise also bei 7 oder 8 Gew.-% - Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigphasen Öl +  
 10 Wasser jeweils im unbeschwerten Zustand. Mindestmengen in der angegebenen Größenordnung stellen sicher, daß von den Typ-charakteristischen Eigenarten einer O/W-Emulsionsspülung Gebrauch gemacht werden kann. Der obere Grenzwert für den Gehalt an Öl liegt üblicherweise bei etwa 50 Gew.-% oder auch noch geringfügig darüber, beispielsweise bei maximal etwa 65 Gew.-%. Unter der Annahme einer hinreichend gleichmäßigen Tröpfchengröße der dispersen Ölphase ist damit dann allerdings schon der Bereich  
 15 der dichtesten Packung erreicht, so daß der Übergang in den Spülungstyp der W/O-Invertspülungen naheliegt bzw. sinnvoll erscheint.

Die Obergrenze des Gehalts an disperser Ölphase in den erfindungsgemäßen O/W-Spülungen wird im allgemeinen durch Kosten-/Nutzenüberlegungen bestimmt werden und liegt beispielsweise bei etwa 45 Gew.-%, vorzugsweise darunter, z. B. bei etwa 40 Gew.-%.

20 Eine Alkoholmenge im Bereich von 10 bis 40 Gew.-% - Gew.-% wie zuvor berechnet - und insbesondere Mengen der Alkoholphase im Bereich von 15 bis 35 Gew.-% ergibt die Möglichkeit, zahlreiche - bekannte und bisher nicht beschriebene - Vorteile solcher Emulsionsspülungen zu verwerten. Ölgehalte von beispielsweise 20 oder äußerstenfalls 30 Gew.-% schaffen die Basis für hochwertige Bohrspülflüssigkeiten, die in ihrer Funktion den Öl-basierten Invert-Spülungen zumindest sehr nahe kommen, gleichwohl aber sehr  
 25 viel weniger an Alkohol- oder Esterölphase benötigen.

#### Die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung

In einer ersten Ausführungsform wird die disperse Ölphase der Wasser-basierten O/W-Bohrspülungen  
 30 ausschließlich oder weitaus überwiegend durch die im wesentlichen wasserunlöslichen und vorzugsweise ausgeprägt oleophilen Alkohole gebildet. Die Rheologie der eingesetzten Alkohole wird dabei den technischen Anforderungen der Bohrspülungen angepaßt sein, leichte rheologische Korrekturen sind durch Mitverwendungen der in dieser Ausführungsform vorgesehenen geringen Mengen an Verdünnungsmitteln möglich. In Betracht kommen im hier geschilderten Fall insbesondere disperse Ölphasen, die zu mehr als  
 35 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% und gewünschtenfalls ausschließlich durch die Alkohole als solche gebildet sind.

Die in dieser Ausführungsform in geringen Mengen gegebenenfalls mitverwendeten Öl-Mischungskomponenten können reine, insbesondere aromatenfreie Kohlenwasserstoffverbindungen, insbesondere aber ausgewählte Esteröle der in den genannten älteren Anmeldungen der Anmelderin geschilderten Art sein.  
 40 Auf diese Ausführungsform wird im nachfolgenden noch ausführlich eingegangen.

Eine zweite Ausführungsform der Erfindung betrifft den Einsatz von dispersen Ölphasen in Systemen der hier betroffenen Art, die beträchtliche oder gar überwiegende Mengen an nicht-wassermischbaren Ölen aufweisen, die mit den oleophilen Alkoholen nicht identisch sind, jedoch mit ihnen in Abmischung vorliegen.  
 Der Gehalt an erfindungsgemäß ausgewählten Alkoholen liegt in dieser Ausführungsform in der dispersen Ölphase im Bereich von wenigstens 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% - jeweils bezogen auf die flüssige  
 45 Ölphase - wobei Alkoholanteile in Mengen von wenigstens etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gew.-% der Ölphase bevorzugt sein können. Bevorzugte Mischungskomponenten auch dieser zweiten Ausführungsform sind ökologisch unbedenkliche Esteröle der im nachfolgenden noch im einzelnen geschilderten Art. Die Mitverwendung von reinen Kohlenwasserstoffölen ist allerdings nicht ausgeschlossen.

50 Die Erfindung betrifft schließlich in einer dritten Variante die Mitverwendung von praktisch wasserunlöslichen Alkoholen mit insbesondere ausgeprägt oleophilem Charakter als Additiv in der Ölphase, das in untergeordneten Mengen - üblicherweise im Bereich von etwa 0,1 bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf Ölphase - vorliegt, um damit der dispersen Ölphase ausgewählte wichtige Zusatzeigenschaften zu verleihen. Der überwiegende Anteil der Ölphase wird auch hier wieder in einer bevorzugten Ausführungsform  
 55 durch Esteröle der nachstehend geschilderten Art gebildet.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholkomponenten ausgeprägt oleophilen Charakters

Die Verwendung der Alkohole als Ölphase, aber auch ihre Mitverwendung als mengenmäßig untergeordneter oder übergeordneter Anteil in der Ölphase fordert die hinreichende Wasserunlöslichkeit dieser Alkoholkomponenten. Bevorzugt liegt bei Raumtemperatur die Wasserlöslichkeit geeigneter Alkohole unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-% und bevorzugt bei nicht mehr als etwa 0,5 Gew.-%.

Zur chemischen Beschaffenheit gelten die nachfolgenden allgemeinen Gesetzmäßigkeiten: Es sind monofunktionelle und/oder multifunktionelle Alkohole geeignet, solange der oleophile Charakter der alkoholischen Komponente gewahrt bleibt. Insbesondere kommen in Betracht neben den monofunktionellen Alkoholen difunktionelle Verbindungen und/oder Partialether von polyfunktionellen Alkoholen mit wenigstens einer freien Hydroxylgruppe. Die Alkohole selber sollen ökologisch verträglich sein und besitzen dementsprechend in der bevorzugten Ausführungsform keine aromatischen Bestandteile. Geradkettige und/oder verzweigte aliphatische oder auch entsprechende ungesättigte, insbesondere ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte Alkohole sind die bevorzugten Verbindungen. Cycloaliphatische Alkohole können in Betracht gezogen werden.

Ein wichtiges allgemeines Erfordernis ist im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns, daß diese Alkohole als solche nicht nur ökologisch verträglich sind, sondern auch keine sonstigen toxikologischen, insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen auslösen. Alkohole ausgeprägter Oleophilie, wie sie erfindungsgemäß gefordert werden, zeichnen sich allerdings in aller Regel durch eine so geringe Flüchtigkeit aus, daß diese Anforderung ohnehin erfüllt ist.

Für die Abmischung der erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole mit Esterölen gilt zusätzlich das Folgende: Die erfindungsgemäß eingesetzten freien Alkohole können gleich oder verschieden sein von den Alkoholkomponenten, die im Esteröl zum Einsatz kommen.

Während in den Esterölen die Alkoholkomponente beispielsweise durch Überlegungen zur Rheologie des Esteröls und/oder zur Zugänglichkeit der Ester-bildenden Alkohole bestimmt ist, ist der erfindungsgemäße Einsatz der freien Alkohole auf die angestrebten Verbesserungen der Emulsions-Bohrspülung abgestellt.

Aus dem an sich breiten Bereich ausgeprägt oleophiler Alkohole kommen insbesondere in der Ausführungsform, in der die Alkohole selber den wenigstens überwiegenden Anteil der dispersen Ölphase bilden, insbesondere Alkohole mit geradkettiger und/oder verzweigter Kohlenwasserstoffstruktur in Betracht. Im Rahmen entsprechender monofunktioneller Alkohole sind entsprechende Verbindungen mit wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 6 oder 7 C-Atomen geeignete Verbindungen, wobei besonders brauchbare entsprechende Alkohole mit wenigstens 8 C-Atomen im Molekül sind. Die Obergrenze der Kohlenstoffzahl wird durch die technische Zugänglichkeit bestimmt und liegt beispielsweise im Bereich von etwa 36, vorzugsweise bei 20 bis 24. Die Alkohole selber können dabei geradkettig und/oder verzweigt sein, sie können aliphatisch gesättigt oder auch ein- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein.

Die Eigenrheologie der Alkohole wird in an sich bekannter Weise durch ihre Struktur weitgehend bestimmt. Gesättigte und geradkettige Alkohole neigen früher zur Verdickung bzw. Erstarrung als olefinisch ungesättigte und/oder verzweigte Alkohole. So haben beispielsweise gesättigte geradkettige Fettalkohole des Bereichs  $C_{16/18}$  bekanntlich Erstarrungsbereiche um 50 °C, während der olefinisch ungesättigte Oleylalkohol unterhalb 4 °C erstarrt.

Grundsätzlich sind Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs geeignet. Insbesondere Synthesealkohole des hier besonders interessierenden Bereichs von etwa  $C_8-24$ , die auch ungesättigte Anteile enthalten können, sind häufig preiswerte Komponenten des Marktes und für die Zwecke der Erfindung verwertbar.

Die Alkohole selber sollen dabei Flammpunkte von wenigstens 80 °C, vorzugsweise von wenigstens 100 °C und insbesondere von wenigstens 120 °C aufweisen. Neben den genannten monofunktionellen Alkoholen mit bevorzugt wenigstens 8 C-Atomen kommen hier auch ausgewählte Polyole bzw. deren Partialether in Betracht. Geeignete Polyole sind insbesondere gegebenenfalls verzweigt-kettige Diöle mit einem hinreichenden Ausmaß des oleophilen Kohlenwasserstoffrestes im Molekül. Geeignet sind beispielsweise oleophile Diöle mit Hydroxylgruppen in alpha,omega-Stellung und/oder Diöle, die ihre Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen. Charakteristische Beispiele für Verbindungen dieser Art sind etwa das 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglycol) oder die Verseifungsprodukte von epoxydierten Olefinen. In Betracht kommen insbesondere aber auch Partialether solcher Diöle mit monofunktionellen Alkoholen.

Insbesondere in den Ausführungsformen, in denen die disperse Ölphase überwiegend durch wasserunlösliche Mischungskomponenten, insbesondere also durch die im nachfolgenden noch geschilderten Esteröle gebildet wird, besteht zunehmende Freiheit in der Auswahl geeigneter Alkoholkomponenten: Als



brauchbare Additive haben sich hier unter anderem wenigstens weitgehend wasserunlösliche Polyalkylen-  
glycolether bzw. entsprechende Mischether von niederen Alkylenglycolen erwiesen. So sind beispielsweise  
entsprechende Mischether von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid auch dann brauchbare Zusatzstoffe im  
Sinne der Erfindung, wenn sie Molekulargewichte von beispielsweise 5000 erreichen und dabei im  
Gesamtsystem hinreichende Wasserunlöslichkeit zeigen. Verbindungen der zuletzt genannten Art haben  
Bedeutung insbesondere in der Ausführungsform, die den Zusatz der wasserunlöslichen Alkohole als  
Additiv in einer Menge mit maximal etwa 10 Gew.-% zum Gegenstand hat.

In einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden wasserunlösliche Alkohole eingesetzt, die  
ihrerseits frei sind von basischen Aminogruppen und vorzugsweise auch keine anderen reaktiven Gruppen,  
beispielsweise Carboxylgruppen enthalten.

#### Die Mischungskomponenten in der dispersen Ölphase

Zur Abmischung im Rahmen der Erfindung geeignete Ölkomponenten sind die in der heutigen Praxis  
der Bohrspülungen eingesetzten Mineralöle und dabei bevorzugt im wesentlichen aromatenfreie aliphati-  
sche und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstofffraktionen. Auf den einschlägigen druckschriftlichen  
Stand der Technik und die auf dem Markt befindlichen Handelsprodukte wird verwiesen.

Besonders wichtige Mischungskomponenten sind allerdings im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns  
umweltverträgliche Esteröle, wobei hier zunächst die folgenden allgemeinen Überlegungen gelten:  
Die Esteröle sollten bei Umgebungstemperatur, aber auch unter Einsatzbedingungen fließfähig sein, wobei  
der Bereich der Fließfähigkeit allerdings auch solche Materialien umfaßt, die bei Umgebungstemperatur  
wenigstens plastisch verformbar sind und bei den üblicherweise erhöhten Arbeitstemperaturen fließfähig  
erweichen. Aus Gründen der erleichterten Verarbeitbarkeit in der Praxis werden Esteröle bevorzugt, deren  
Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 10 °C und zweckmäßigerweise unterhalb 0 °C liegen.  
Besonders geeignet können entsprechende Esteröle mit Erstarrungswerten nicht über -5 °C sein. Zu  
berücksichtigen ist hier die Tatsache, daß die Bohrspülungen üblicherweise vor Ort unter Einsatz von  
beispielsweise Seewasser bei vergleichsweise niedrigen Wassertemperaturen hergestellt werden.

Aus Gründen der Betriebssicherheit ist zu fordern, daß die Esteröle Flammpunkte von wenigstens 80  
°C besitzen, bevorzugt werden allerdings höher liegende Flammpunkte von wenigstens 100 °C und  
substantiell darüberliegende Werte, beispielsweise solche oberhalb 150 oder 160 °C.

Wichtig ist für die optimale Nutzung der erfindungsgemäßen Zielsetzung weiterhin die Forderung, daß  
die Esteröle eine biologisch bzw. ökologisch verträgliche Konstitution aufweisen, d.h. insbesondere frei sind  
von unerwünscht toxischen Bestandteilen. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden  
dementsprechend Esteröle eingesetzt, die frei sind von aromatischen Bestandteilen und insbesondere  
gesättigte und/oder olefinisch ungesättigte, geradkettige und/oder verzweigte Kohlenwasserstoffketten auf-  
weisen. Die Verwendung von cycloaliphatische Strukturbestandteile enthaltenden Komponenten ist aus  
ökologischen Überlegungen heraus möglich, wird allerdings aus Kostengründen in der Praxis geringere  
Bedeutung haben.

Carbonsäureester der hier betroffenen Art unterliegen als hochdisperse Ölphase in einer geschlossenen  
wäßrigen Phase in beschränktem Ausmaß der hydrolytischen Esterspaltung unter Freisetzung der Ester-  
bildenden Bestandteile Carbonsäure und Alkohol. Für die Gebrauchseigenschaften der Esteröle im erfin-  
dungsgemäßen Sinne sind hier zwei Gesichtspunkte zu berücksichtigen, die in einem beschränkten inneren  
Sachzusammenhang stehen, nämlich Überlegungen zur möglichen Inhalationstoxizität freigesetzter Kompo-  
nenten, insbesondere der Alkoholkomponenten sowie die Veränderung in der Zusammensetzung der  
Emulsionsspülung und damit verbundene mögliche Veränderung ihrer Gebrauchseigenschaften.

Zum Verständnis der erfindungsgemäßen Lehre sollen diese Überlegungen getrennt für die Ester-  
bildenden Grundbestandteile - einerseits die Alkohole und andererseits die Carbonsäuren - betrachtet  
werden.

Als Ester-bildende Alkoholkomponenten eignen sich erfindungsgemäß sowohl einwertige Alkohole als  
auch mehrwertige Alkohole, wobei auch beliebige Mischungen dieser Typen eingesetzt werden können.  
Eine weitere Unterscheidung der Alkohole ergibt sich aus der Betrachtung ihres Löslichkeitsverhaltens in  
Wasser. Die Alkohole können wasserlöslich und/oder wasserunlöslich sein.

In einer ersten Gruppe sind die mehrwertigen Alkohole zu betrachten. Bevorzugt sind hier insbesondere  
die technisch leicht zugänglichen und Ester geeigneter Rheologie bildenden niederen, multifunktionalen  
Alkohole mit 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Hydroxylgruppen und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen.

Charakteristische Vertreter sind das Ethylenglycol, die Propandiole und insbesondere das Glycerin.

Mehrwertige Alkohole der hier betroffenen Art zeichnen sich durch hohe Wasserlöslichkeit und dabei  
durch so niedere Verdunstungswerte aus, daß Überlegungen zum Ausschluß inhalations-toxischer Gefahr-

dungen üblicherweise ausscheiden.

Mehrwertige niedere Alkohole der hier betroffenen Art können als vollveresterte Ölkomponten und/oder als Partialester mit anteilsweise freien Hydroxylgruppen zum Einsatz kommen und/oder im praktischen Gebrauch der erfindungsgemäßen Emulsionsspülung gebildet werden. Solange entstehende  
 5 Partialester den wenigstens weitgehend wasserunlöslichen Charakter der Ölphase beibehalten, findet bezüglich des Öl/Wasser-Verhältnisses in der Emulsionsspülung keine substantielle Änderung statt. Anders wird es erst dann, wenn der Zustand wasserlöslicher Hydrolyseprodukte - insbesondere also der freien niederen mehrwertigen Alkohole - erreicht wird. Die im praktischen Betrieb auftretenden Veränderungen solcher Emulsionsspülungen aus dieser Quelle sind allerdings unbedeutend. Zunächst einmal ist unter  
 10 den erfindungsgemäßen Arbeitsbedingungen eine vergleichsweise hohe Stabilität der Esterbindung sichergestellt. O/W-Emulsionsspülungen arbeiten bekanntlich üblicherweise im pH-Bereich von etwa neutral bis mäßig alkalisch, beispielsweise im pH-Bereich von 7,2 bis 11 und insbesondere 7,5 bis 10,5, so daß schon aus diesen Überlegungen ein aggressiver hydrolytischer Angriff auf die Esterbindung nicht besteht. Zusätzlich und darüber hinaus gilt vor allem ja aber auch das Folgende:

15 Im praktischen Gebrauch der Bohrspülung und dem damit verbundenen Vorantreiben der Bohrung in immer tiefere Erdschichten findet ein ständiger Verbrauch der Bohrspülung und insbesondere auch der in der Bohrspülung eingesetzten Ölphase statt. Emulsionsspülungen sind dafür bekannt, und hier liegt ein wichtiger Wert für ihren Einsatz - daß die emulgierte Ölphase auf Feststoffoberflächen aufzieht und damit sowohl die Abdichtung der Filterschicht auf der Wandung des Bohrschachtes bewirkt als auch die Interaktion  
 20 zwischen dem erbohrten Gestein und der wäßrigen Phase der Bohrspülung hindert oder gar unterbindet. Dieser fortlaufende Verbrauch an Bohrspülung und insbesondere auch gerade an Ölphase fordert den fortlaufenden Nachschub an Ölsplung. Im praktischen Betrieb stellt sich damit rasch ein Gleichgewichtszustand im Rahmen der Bohrspülung ein, der den kontinuierlichen Betrieb über lange Zeiträume beherrscht und ermöglicht.

25 Die zuvor im angestellten Überlegungen haben natürlich nur dann im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Bedeutung, wenn nicht unbeträchtliche Mengen der dispersen Ölphase durch mitverwendete Esteröle gebildet werden. Die oleophilen Alkohole und ihre Abmischung mit Hydrolyse-resistenten Mischungsbestandteilen werden durch solche Zusatzüberlegungen nicht berührt, so daß auch im weitgehenden oder gar vollständigen Verzicht auf Esteröle eine wichtige und bevorzugte Ausführungsform für das erfindungsgemäße Handeln zu sehen ist.

30 In einigen Gesichtspunkten weiterführende Überlegungen sind bei der Mitverwendung von einwertigen Alkoholen als Esterbildender Bestandteil der Esteröle anzustellen. Hier sind nur die niederen Glieder dieser Alkohole wasserlöslich bzw. in unbegrenzter Menge wassermischbar. Zusätzlich spielt bei diesen Alkoholen aber auch ihre Flüchtigkeit eine nicht unbeträchtliche Rolle. Im praktischen Betrieb einer Bohrung stellen  
 35 sich in der umgewälzten Bohrspülung rasch wenigstens mäßig erhöhte Temperaturen ein, so daß die beim Umpumpen zur Bohrkleinentfernung freigelegten Anteile beispielsweise eine Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C aufweisen. Hier sind dann inhalations-toxikologische Überlegungen anzustellen. Schon C<sub>4</sub>-Alkohole, beispielsweise Isobutylalkohol kann unter den Arbeitsbedingungen auf der Bohrplattform so flüchtig sein, daß eine Gefährdung der Mannschaft zu berücksichtigen sein wird. Erfindungsgemäß wird dementsprechend beim Einsatz von Esterölen unter Mitverwendung einwertiger Alkohole bevorzugt als  
 40 untere Kohlenstoffgrenze für diese einwertigen Alkohole die Zahl 6 gewählt werden, wobei das Arbeiten mit Estern monofunktioneller Alkohole mit wenigstens 8 C-Atomen besonders bevorzugt sein kann.

Die Auswahl und Einschränkung der Kohlenstoffzahl im Esterbildenden Alkohol führt dann allerdings gleichzeitig bezüglich der Zusammensetzung der Esterölphase unter Berücksichtigung einer partiellen  
 45 Hydrolyse im Betrieb zum folgenden Ergebnis: Die hydrolysierenden Anteile solcher Esteröle wandeln sich zum freien Alkohol um, der als praktisch wasserunlöslicher Mischungsbestandteil in der dispersen Esterölphase verbleibt.

Dabei ist es im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre möglich, identische Alkohole sowohl in freier Form wie im mitverwendeten Esteröl einzusetzen, notwendig ist es jedoch nicht. Die Erfindung umfaßt  
 50 damit auch die Ausführungsformen, in denen durch Esterhydrolyse unterschiedliche Alkohole im Vergleich mit dem ursprünglich eingesetzten und vorliegenden freien Alkoholgehalt gebildet werden.

Auch zu den durch Partialhydrolyse mitverwandter Esteröle gebildeten Carbonsäuren bedarf es einer Reihe von Überlegungen.

Hier können in Abhängigkeit von der speziellen Konstitution der eingesetzten Carbonsäuren zwei  
 55 grundsätzliche Typen - mit fließendem Übergang - unterschieden werden: Carbonsäuren, die zu Carbonsäuresalzen mit Emulgatorwirkung führen sowie Inertsalze.

Entscheidend ist hier insbesondere die jeweilige Kettenlänge des freiwerdenden Carbonsäuremoleküls. Zu berücksichtigen ist weiterhin das gewöhnlich über die Alkalireserve der Bohrspülung vorliegende

salzbildende Kation.

Allgemein gelten hier die folgenden Regeln: Niedere Carbonsäuren, beispielsweise solche mit 1 bis 5 C-Atomen führen zu der Bildung von Inertsalzen, beispielsweise zur Bildung entsprechender Acetate oder Propionate. Fettsäuren höherer Kettenlänge und insbesondere solche des Bereichs von C<sub>12-24</sub> führen zu

5 Verbindungen mit Emulgator-Wirkung.

Durch geeignete Wahl der Esteröle - und in gewissem Ausmaß auch der salzbildenden Kationen in der Emulsionsspülung - wird damit die gezielte Steuerung der Sekundärprodukte in der Emulsionsspülung möglich, die wesentlichen Einfluß auf die Beschaffenheit und die Wirkung haben können. Auch hier gilt allerdings wiederum das vorhergesagte: Nicht nur die disperse organische Phase, auch die wäßrige Phase

10 unterliegt im praktischen Betrieb dem fortlaufenden Verbrauch und der Notwendigkeit des Ersatzes. Im stationären Betrieb werden sich also auch bezüglich der hier diskutierten Reaktionsfolgeprodukte auf Basis der Ester-bildenden Carbonsäuren rasch kontrollierbare Gleichgewichtszustände einstellen.

#### Allgemeine Angaben zur Definition geeigneter Esteröle

15 Bevorzugt sind im erfindungsgemäßen Sinne als Esteröle die entsprechenden Umsetzungsprodukte von Monocarbonsäuren mit monofunktionellen und/oder polyfunktionellen Alkoholen der angegebenen Art. Die Mitverwendung von mehrwertigen Carbonsäuren ist allerdings nicht ausgeschlossen, insbesondere aus Kostengründen kommt ihnen aber untergeordnete Bedeutung zu.

20 Die Carbonsäuren können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein, sie sind wie bereits angegeben, bevorzugt geradkettig und/oder verzweigt und gegebenenfalls cyclisch, dabei aber nicht aromatisch ausgebildet. Die Ester-bildenden Carbonsäuren können gesättigt und/oder ungesättigt sein, wobei unter ungesättigten Verbindungen hier insbesondere olefinisch ungesättigte Verbindungen zu ver-  
25 kennen sind, die einfach, aber auch mehrfach olefinisch ungesättigt sein können. Olefinisch ungesättigten Komponenten kann zur Einstellung vorgegebener Rheologiewerte besondere Bedeutung zukommen. Bekanntlich sind olefinische längerkettige Verbindungen zur Bildung von Estern niedrigeren Schmelzpunktes geeignet als entsprechende gesättigte Komponenten.

Der bevorzugte Bereich für die Kohlenstoffzahl der Carbonsäuren reicht von 1 bis 36 und insbesondere von 2 bis 36. Aus Gründen der leichten Zugänglichkeit kann eine obere Grenze der Kohlenstoffzahl bei  
30 etwa 22 bis 24 liegen. Die Auswahl der jeweiligen Kettenlänge in der Ester-bildenden Carbonsäurekomponente erfolgt - in Abstimmung mit der Natur der eingesetzten Alkoholkomponente(n) - unter Berücksichtigung der zahlreichen Überlegungen auf die bereits eingegangen wurde und nicht etwa nur den Ester und/oder seine Rheologie unmittelbar sondern auch die insbesondere durch partielle Hydrolyse gebildeten Reaktionsfolgeprodukte betreffen.

35 Geeignete Alkohole sind wie angegeben sowohl monofunktionelle Alkohole - unter Berücksichtigung der aufgezählten Einschränkungen - als auch polyfunktionelle Alkohole, insbesondere niedere polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 6 C-Atomen und mit bevorzugt maximal 4 Hydroxylgruppen.

Auch die Alkoholkomponenten können dabei natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein, sie sind geradkettig oder verzweigt und insbesondere im Fall der monofunktionellen Alkohole gesättigt und/oder  
40 auch olefinisch ungesättigt. Monofunktionelle Alkohole besitzen insbesondere bis zu 36 C-Atomen, vorzugsweise bis zu etwa 24 C-Atome. Alkoholen mit 6 bis 18, insbesondere 7 bis 15 C-Atomen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann nur Ausbildung der Esteröle besondere Bedeutung zukommen.

Besonders wichtige Esteröle sind im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns umweltverträgliche Esteröle wie sie insbesondere in den genannten älteren Anmeldungen P 38 42 659.5, P 38 42 703.6, P 39  
45 07 391.2 und P 39 07 392.0 (D 8523, D 8524, D 8606 und D 8607) geschildert sind. Zur Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung werden im nachfolgenden wesentliche Kenndaten solcher Esteröle bzw. Esterge-  
mische kurz zusammengefaßt.

Die disperse Esterölphase enthält dementsprechend Carbonsäureester aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen:

- 50 a) Ester aus C<sub>1-5</sub>-Monocarbonsäuren und ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus einwertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
- b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und einund/oder mehr-
- 55 funktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.

Die zuletzt genannten Ester olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16 C-Atomen (c) sind bevorzugt wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen zuzuordnen:

c1) Ester, die sich zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von zwei- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten  $C_{16-24}$ -Monocarbonsäuren ableiten,

5 c2) Ester, die sich zu nicht mehr als 35 Gew.-% von zwei- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten und dabei bevorzugt zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.

Ausgangsmaterialien für die Gewinnung zahlreicher in diese Unterklassen fallenden Monocarbonsäuren, insbesondere höherer Kohlenstoffzahl sind pflanzliche und/oder tierische Öle. Genannt seien Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl, insbesondere als Einsatzmaterialien für die Gewinnung von Monocarbonsäuren des überwiegenden Bereichs bis  $C_{18}$  und von im wesentlichen gesättigten Komponenten. Pflanzliche Esteröle, insbesondere für olefinisch ein- und gegebenenfalls mehrfach ungesättigte Carbonsäuren des Bereichs von  $C_{16-24}$  sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. Carbonsäuren tierischen Ursprungs dieser Art sind insbesondere entsprechende Gemische aus Fischölen wie Heringsöl.

15 Die Lehre der Erfindung umfaßt ausdrücklich auch und gerade die Mitverwendung von Monocarbonsäuretriglyceriden und damit insbesondere auch die Verwendung entsprechender Glyceridöle natürlichen Ursprungs. Dabei ist allerdings das Folgende zu berücksichtigen: Natürliche Öle und Fette fallen üblicherweise in einer beispielsweise mit freien Carbonsäuren oder sonstigen Begleitstoffen so stark verunreinigten Form an, daß ihre unmittelbare Verarbeitung in O/W-Emulsionsspülungen der hier betroffenen Art in der Regel ausscheidet. Werden solche natürlichen Einsatzmaterialien in der handelsüblichen Form Wasser-20 basierten Bohrspülungen zugesetzt, so tritt nahezu schlagartig ein so starkes Schäumen der in Betrieb befindlichen Bohrspülung auf, daß eine ernsthafte Behinderung bis zur Unbrauchbarkeit der Bohrspülung das Ergebnis ist. Anders kann es dann aussehen, wenn gereinigte und/oder synthetisch gewonnene ausgewählte Triglyceride in der dispersen Ölphase zum Einsatz kommen. Hier kann durchaus auch in diesem Bereich die Lehre der Erfindung verwirklicht werden. Grundsätzlich muß allerdings immer bei solchen Estern höherwertiger Alkohole mit einer nicht unbeträchtlichen Schaumbildungstendenz gerechnet werden. Partialester des Glycerins - die Mono- oder Diglyceride - sind bekanntlich wirkungsvolle Emulgator-25 komponenten.

Wie bereits angegeben, eignen sich für die erfindungsgemäßen Zwecke nicht nur vergleichsweise dünnflüssige Esteröle im Sinne der Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen der Anmelderin auf dem Gebiet der Invert-Bohrspülungen auf Esteröl-Basis, im Rahmen der O/W-Emulsionsspülungen können insbesondere vergleichsweise zähflüssige Esteröle als Komponenten der dispersen Phase von Vorteil sein. Sie sind beispielsweise wertvolle Hilfsmittel zum Verschluß feinsten Poren im Filterkuchen des Bohrschachtes oder aber bei der Inertisierung quellfähigen Gesteins, die Schmierfähigkeit derartiger Esteröle vergleichsweise erhöhter Viskosität auch bei erhöhten Temperaturen im Bohrschacht, insbesondere gerade auch bei abgelenkten Bohrungen ist gegebenenfalls deutlich besser als die vergleichsweise dünnflüssiger Esteröle. Eine Beeinträchtigung der Bohrtechnologie wird durch eine disperse Esterölphase aus vergleichsweise höherviskosen Esterölen nicht ausgelöst, die Rheologie des Gesamtsystems wird durch die geschlossene wäßrige Phase bestimmt. Es kann in diesem Sinne bevorzugt sein, Esteröle als disperse Phase einzusetzen, die eine Brookfield-Viskosität bis etwa 500 000 mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio. mPas oder auch darüber, beispielsweise bis etwa 2 Mio. mPas besitzen (bestimmt bei Raumtemperatur). Hier liegt eine wichtige Erweiterung gegen die Lehre der genannten älteren Anmeldungen der Anmelderin auf dem Gebiet der Öl-basierten Invert-Bohrspülungen auf Esteröl-Basis.

45 In einer Ausführungsform der Erfindung kann verzweigt-kettigen Komponenten und insbesondere  $\alpha$ -verzweigt-kettigen Alkoholen und/oder Carbonsäuren besondere Bedeutung zukommen. Verzweigungen dieser Art ist bekanntliche einerseits eine Beeinflussung der Rheologie zueigen, üblicherweise wird der gebildete Ester durch eine solche Kettenverzweigung beweglicher. Darüber hinaus kann sich eine solche  $\alpha$ -Verzweigung aber auch in Richtung auf eine erhöhte Hydrolysestabilität unter Arbeitsbedingungen auswirken, von der damit erfindungsgemäß Gebrauch gemacht wird.

#### 50 Die wäßrige Phase

Alle Wassertypen sind zur Herstellung erfindungsgemäßer O/W-Emulsionsspülungen geeignet. Diese können dementsprechend auf Basis Süßwasser als insbesondere auch auf Basis Salzwasser - hier insbesondere Seewasser bei Off-Shore-Bohrungen - aufgebaut sein.

Additive in der Emulsionsspülung

Grundsätzlich kommen hier alle für vergleichbare Spülungstypen vorgesehene Additive in Betracht, deren Zusatz in üblicher Weise mit einem ganz bestimmt angestrebten Eigenschaftsbild der Bohrspülung verbunden ist. Die Additive können wasserlöslich, öllöslich und/oder Wasser- bzw. Öl-dispergierbar sein.

Klassische Additive wasserbasierter O/W-Emulsionsspülungen können sein: Emulgatoren, Fluid-Loss-Additive, Strukturviskosität aufbauende lösliche und/oder unlösliche Stoffe, Alkalireserven, Mittel zur Inhibierung des unerwünschten Wasseraustausches zwischen erbohrten Formationen - z. B. Wasser-quehbare Tone und/oder Salzschieben - und der Wasser-basierten Spüllüssigkeit, Netzmittel zum besseren Aufziehen der emulgierten Ölphase auf Feststoffoberflächen, z.B. zur Verbesserung der Schmierwirkung, aber auch zur Verbesserung des oleophilen Verschlusses freigelegter Gesteinsformationen, bzw. Gesteinsflächen, Desinfektionsmittel, beispielsweise zur Hemmung des bakteriellen Befalls solcher O/W-Emulsionen und dergleichen. Im einzelnen ist hier auf den einschlägigen Stand der Technik zu verweisen, wie er beispielsweise in der eingangs zitierten Fachliteratur ausführlich beschrieben wird, siehe hierzu insbesondere Gray und Darley, aao., Kapitel 11, "Drilling Fluid Components". Nur auszugsweise sei dementsprechend im nachfolgenden zitiert:

Feindisperse Zusatzstoffe zur Erhöhung der Spüldichte: Weit verbreitet ist das Bariumsulfat (Baryt), aber auch Calciumcarbonat (Calcit) oder das Mischcarbonat von Calcium und Magnesium (Dolomit) finden Verwendung.

Mittel zum Aufbau der Strukturviskosität, die gleichzeitig auch als Fluid-Loss-Additive wirken: In erster Linie ist hier Bentonit zu nennen, der in Wasser-basierten Spülungen bekanntlich in nicht modifizierter Form eingesetzt wird und damit ökologisch unbedenklich ist. Für Salzwasserspülungen kommt anderen vergleichbaren Tonen, insbesondere Attapulgit und Sepiolith in der Praxis beträchtliche Bedeutung zu.

Auch der Mitverwendung organischer Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs kann beträchtliche Bedeutung in diesem Zusammenhang zukommen. Zu nennen sind hier insbesondere Stärke oder chemisch modifizierte Stärken, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Guar gum, Xanthan gum oder auch rein synthetische wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymerverbindungen, insbesondere von der Art der hochmolekularen Polyacrylamidverbindungen mit oder ohne anionische bzw. kationische Modifikation.

Verdüner zur Viskositätsregulierung: Die sogenannten Verdüner können organischer oder anorganischer Natur sein. Beispiele für organische Verdüner sind Tannine und/oder Quebracho-Extrakt. Weitere Beispiele hierfür sind Lignin und Ligninderivate, insbesondere Lignosulfonate. Wie zuvor allerdings angegeben, wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf die Mitverwendung toxischer Komponenten gerade hier verzichtet, wobei hier in erster Linie die entsprechenden Salze mit toxischen Schwermetallen wie Chrom und/oder Kupfer zu nennen sind. Ein Beispiel für anorganische Verdüner sind Polyphosphatverbindungen.

Emulgatoren: Für die erfindungsgemäße Lehre sind hier insbesondere zwei Besonderheiten zu berücksichtigen. Es hat sich gezeigt, daß eine stabile Dispergierung von Alkoholen und gegebenenfalls von Esterölen sehr viel leichter möglich sein kann als die entsprechende Dispergierung von reinen Mineralölen wie sie nach dem Stand der Technik eingesetzt werden. Hier liegt bereits eine erste Erleichterung. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß durch eine Partialverseifung der Esteröle unter Mitwirkung geeigneter Alkalireserven beim Einsatz längererkettiger Carbonsäureester wirkungsvolle O/W-Emulgatoren nachgebildet werden und damit zur Stabilisierung des Systems beitragen.

Den unerwünschten Wasseraustausch mit beispielsweise Tonen inhibierende Zusatzstoffe: In Betracht kommen hier die aus dem Stand der Technik zu wasserbasierten Bohrspülungen bekannten Zusatzstoffe. Insbesondere handelt es sich dabei um Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wobei entsprechenden Kaliumsalzen gegebenenfalls in Kombination mit Kalk besondere Bedeutung zukommen kann. Verwiesen sei beispielsweise auf die entsprechenden Veröffentlichungen in "Petroleum Engineer International", September 1987, 32 - 40 und "World Oil", November 1983, 93 - 97.

Alkalireserven: In Betracht kommen hier auf das Gesamtverhalten der Spülung abgestimmte anorganische und/oder organische Basen, insbesondere entsprechende basische Salze bzw. Hydroxide von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen sowie organische Basen.

Auf dem Gebiet der organischen Basen ist begrifflich zu unterscheiden zwischen wasserlöslichen organischen Basen - beispielsweise Verbindungen vom Typ des Diethanolamins - und praktisch wasserunlöslichen Basen ausgeprägt oleophilen Charakters wie sie in der eingangs zitierten älteren Anmeldung der Anmelderin P 39 03 785.1 (D 8543) als Additiv in Invert-Bohrspülschlämmen auf Esteröl-Basis geschildert sind. Gerade die Mitverwendung auch solcher öllöslichen Basen im Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt in die neue Lehre. Oleophile Basen dieser Art, die sich insbesondere durch wenigstens einen längeren

Kohlenwasserstoffrest mit beispielsweise 8 bis 36 C-Atomen auszeichnen, sind dann allerdings nicht in der wäßrigen Phase sondern in der dispersen Ölphase gelöst. Hier kommt diesen basischen Komponenten mehrfache Bedeutung zu. Einerseits können sie unmittelbar als Alkalireserve wirken. Zum anderen verleihen sie dem dispergierten Öltröpfchen einen gewissen positiven Ladungszustand und führen damit zu erhöhter Interaktion mit negativen Flächenladungen wie sie insbesondere bei hydrophilen und zum Ionenaustausch befähigten Tonen anzutreffen sind. Erfindungsgemäß kann damit Einfluß auf die hydrolytische Spaltung und den oleophilen Verschluß wasserreaktiver Gesteinsschichten genommen werden.

Die Menge der jeweils eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe bewegt sich grundsätzlich im üblichen Rahmen und kann damit der zitierten einschlägigen Literatur entnommen werden.

10

#### Beispiele

Zunächst wird unter Einsatz von handelsüblichem Bentonit (nicht hydrophobiert) mit Leitungswasser unter Einstellung eines pH-Wertes von 9,2 bis 9,3 mittels Natronlauge eine 6 Gew.-%ige homogenisierte Bentonitaufschlämmung hergestellt.

Ausgehend von dieser vorgequollenen wäßrigen Bentonit-Phase werden in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten - jeweils unter intensiver Durchmischung - die einzelnen Komponenten der Wasser-basierten Emulsion gemäß der nachfolgenden Rezeptur eingearbeitet:

350 g 6 Gew.-%ige Bentonitlösung

20 1,5 g technische Carboxymethylcellulose niedrigviskos (Relatin U 300 S9)

35 g Natriumchlorid

70 g oleophiler Alkohol (gemäß der im nachfolgenden gegebenen Definition)

1,7 g Emulgator (sulf. Ricinusöl "Türkischrot-Öl")

219 g Baryt

25 An den so hergestellten O/W-Emulsionsspülungen werden Viskositätsbestimmungen wie folgt durchgeführt: Zunächst wird an der Emulsionsspülung bei 50 °C am ungealterten Material die plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec und nach 10 min bestimmt.

Anschließend wird die Emulsionsspülung 16 h bei 125 °C im Autoklaven im sogenannten "Roller-Oven" gealtert, um den Temperatureinfluß auf die Emulsionsstabilität zu überprüfen. Danach werden erneut die Viskositätswerte bei 50 °C bestimmt. In den nachfolgenden Beispielen sind jeweils die Natur des eingesetzten oleophilen Alkohols, die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Werte und - falls erforderlich - allgemeine Bemerkungen zusammengefaßt.

#### Beispiel 1

35

Eingesetzte Ölphase: Isotridecylalkohol

40

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität [mPa·s]	14	14
Fließgrenze [Pa]	20,1	14,4
Gelstärke [Pa]		
10 sec	15,8	11,5
10 min	15,3	18,7

45

#### Beispiel 2

50

Der Ansatz des Beispiels 1 wird wiederholt, jedoch wird auf die Mitverwendung des Emulgators (Türkischrot-Öl) verzichtet.

Die am ungealterten und gealterten Material gemessenen Viskositätswerte sind die folgenden:

55

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität [mPa·s]	9	10
Fließgrenze [Pa]	17,7	18,7
Gelstärke [Pa]		
10 sec	16,8	16,8
10 min	15,8	17,7

Schon im Frischansatz ist eine leichte Tröpfchenbildung an der Oberfläche festzustellen.

### Beispiel 3

Eingesetzte Ölphase: C<sub>10</sub>-Synthese-Alkohol (Etoxos C10)

Die an der ungealterten und der gealterten Bohrspülung gemessenen Viskositätswerte sind die folgenden:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität [mPa·s]	16	15
Fließgrenze [Pa]	12,9	19,6
Gelstärke [Pa]		
10 sec	11,5	13,9
10 min	18,2	35,4

### Beispiel 4

Der Ansatz des Beispiels 3 wird unter Verwendung eines C<sub>12-18</sub>-Alkohols natürlichen Ursprungs (Handelsprodukt "Lorol techn.") wiederholt. Die an der ungealterten und gealterten Bohrspülung gemessenen Viskositätswerte sind die folgenden:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität [mPa·s]	9	21
Fließgrenze [Pa]	14,4	16,8
Gelstärke [Pa]		
10 sec	8,6	14,8
10 min	8,6	17,7

### Patentansprüche

- Verwendung von wenigstens weitgehend wasserunlöslichen, bei Arbeitstemperatur flüssigen und/oder wenigstens plastisch verformbaren und Flammpunkte von wenigstens 80 °C aufweisenden ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs oder entsprechenden Lösungen von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen in ökologisch verträglichen wasserunlöslichen Ölen als disperse Ölphase von Wasser-basierten O/W-Emulsions-Bohrspülungen, die für eine umweltschonende Erschließung geologischer Formationen geeignet sind und dabei gewünschtenfalls unlösliche, feinteilige Beschwerungsmittel zur Ausbildung von Wasser-basierten O/W-Emulsionsbohrschlämmen und/oder weitere Zusatzstoffe wie Emulgatoren, Fluid-Loss-Additive, Netzmittel, Alkalireserven und/oder Hilfsstoffe zur Inhibierung erbohrten Gesteins erhöhter Wasserempfindlichkeit enthalten.
- Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Alkohol-Ölphase in Mengen von wenigstens etwa 5 Gew.-%, vorzugsweise von wenigstens etwa 8 Gew.-% in der O/W-Spülung eingesetzt wird - Gew.-% bezogen auf die Summe der unbeschwerten Flüssiganteile Alkohol-Öl/Wasser - und dabei vorzugsweise nicht mehr als etwa 50 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als etwa

40 Gew.-% - Gew.-% wie zuvor berechnet - ausmacht.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlöslichen Alkohole einen wenigstens substantiellen Anteil der geschlossenen Ölphase ausmachen und dabei diese zu mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-% bilden.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mono- und/oder difunktionelle Alkohole oleophiler Beschaffenheit und/oder entsprechende Partialether von mehrwertigen, insbesondere difunktionellen Alkoholen eingesetzt werden.
5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Alkohole verwendet werden, die frei von aromatischen Molekülbestandteilen sind und sich vorzugsweise von geraden und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten, die auch olefinisch ungesättigt sein können.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß monofunktionelle Alkohole mit wenigstens 6 C-Atomen, vorzugsweise mit wenigstens 8 C-Atomen verwendet werden, die geradkettig und/oder verzweigt und gewünschtenfalls wenigstens teilweise olefinisch ungesättigt sind und insbesondere bis zu 36 C-Atome aufweisen.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß oleophile, gegebenenfalls verzweigt-kettige Diole mit Hydroxylgruppen in  $\alpha,\omega$ -Stellung und/oder an benachbarten C-Atomen bzw. deren Partialether mit z.B. monofunktionellen Alkoholen eingesetzt werden.
8. Ausführungsform nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens weitgehend wasserunlösliche Polyalkylenglycol-(Misch)-Ether von insbesondere niederen Alkylenglycolen, z.B. entsprechende Mischether von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit wenigstens einer freien Hydroxylgruppe in der geschlossenen Ölphase eingesetzt werden.
9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abmischung mit den wasserunlöslichen Alkoholen als ökologisch verträgliche, wasserunlösliche Öle wenigstens teilweise Esteröle verwendet werden, deren Ester-bildende Alkoholkomponenten sich von mono- und/oder multifunktionellen Alkoholen ableiten und dabei vorzugsweise so ausgewählt sind, daß auch im praktischen Einsatz unter partieller Esterverseifung keine toxikologischen, insbesondere keine inhalations-toxikologischen Gefährdungen ausgelöst werden.
10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als mitverwendete Esteröle Ester von monofunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs und ausgeprägt oleophilen Charakters mit vorzugsweise wenigstens 6, insbesondere wenigstens 8 C-Atomen verwendet werden, die gleich oder verschieden von den oleophilen Alkoholen der dispersen Ölphase sind.
11. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei Mitverwendung von Esterölen auf Basis multifunktioneller Alkohole Voll- und/oder Partialester insbesondere niederer Alkohole mit bis zu 4 OH-Gruppen im Molekül verwendet werden, die auch als Partialether vorliegen können, wobei entsprechende Mischungskomponenten auf Basis wasserlöslicher Polyole, insbesondere auf Basis von Ethylenglycol, Propylenglycol und/oder Glycerin bevorzugt sein können.
12. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß oleophile Alkohole oder deren Abmischungen mit Esterölen eingesetzt werden, die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0 °C, vorzugsweise unterhalb -5 °C und dabei Flammpunkte von wenigstens 100 °C aufweisen.
13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als disperse Ölphase Alkohole oder deren Abmischungen mit ökologisch verträglichen Ölen verwendet werden, die als geschlossene Ölphase bei 20 °C eine Brookfield-RVT-Viskosität bis etwa 2 Mio. mPas, vorzugsweise bis etwa 1 Mio. mPas aufweisen.
14. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Ölphase Alkohole in Abmischung mit Carbonsäureestern aus wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen



enthält:

- a) Ester aus  $C_{1-5}$ -Monocarbonsäuren und ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus einwertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
- 5 b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
- c) Ester olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
- 10
15. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der dispersen Phase vorliegende Esteröle gemäß Anspruch 14, c) wenigstens einer der nachfolgenden Unterklassen zuzuordnen sind:
  - 15 c1) Ester, die sich zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von zwei- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten  $C_{16-24}$ -Monocarbonsäuren ableiten,
  - c2) Ester, die sich zu nicht mehr als 35 Gew.-% von zwei- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten und dabei bevorzugt zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.
  - 20
16. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der dispersen Ölphase basische Aminverbindungen ausgeprägt oelophilen Charakters und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit als Additiv mitverwendet werden.
- 25 17. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß oleophile Aminverbindungen mitverwendet werden, die wenigstens überwiegend von aromatischen Bestandteilen frei sind und deren Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur nicht mehr als etwa 1 Gew.-% beträgt.
18. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß mit basischen Aminverbindungen als Zusatz gearbeitet wird, die wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest mit bevorzugt 8 bis 36 C-Atomen aufweisen.
- 30 19. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer dispersen Ölphase gearbeitet wird, deren Gehalt an oleophilen Aminverbindungen bis zu 10 Gew.-% beträgt und vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% - jeweils bezogen auf Ölphase - liegt.
- 35 20. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als homogene wäßrige Phase Süßwasser oder gelöste bzw. suspendierte Salze, insbesondere Halogenide und/oder Carbonate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle enthaltendes Wasser eingesetzt wird, das auch gewünschtenfalls modifiziertes Seewasser sein kann.
- 40 21. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß anorganische und/oder organische Hilfs- und Zuschlagsstoffe für Wasser-basierte Emulsions-Bohrspülungen bzw. Emulsions-Bohrschlämme mitverwendet werden, die ökologisch und toxikologisch wenigstens weitgehend unbedenklich, beispielsweise frei von löslichen toxischen Schwermetallverbindungen sind.
- 45 22. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierte Alkoholphase zusammen mit bekannten anorganischen und/oder organischen Hilfsstoffen zur Einschränkung der Gesteinshydratation hierzu disponierter mineralischer Schichten verwendet wird.
- 50 23. Wasserbasierte O/W-Emulsions-Bohrspülflüssigkeiten, die in einer homogenen wäßrigen Phase eine stabil-disperse Ölphase in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% - Gew.-% bezogen auf die Summe der unbeschwerten Wasser- und Ölphase - gewünschtenfalls zusammen mit gelösten und/oder dispergierten Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Fluid-Loss-Additiven, Netzmitteln, feinteiligen Beschwerungsstoffen, Salzen, Alkalireserven und/oder Desinfektionsmitteln enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß ein wenigstens substantieller Anteil der dispersen Ölphase durch wasserdispergierbare, bei Arbeitstemperatur flüssige oder wenigstens plastisch verformbare und Flammpunkte von wenigstens 80 °C aufweisende ein- und/oder multifunktionelle Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs oder durch
- 55

entsprechende Lösungen von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen in ökologisch verträglichen, wasserunlöslichen Ölen gebildet ist.

- 5 24. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Ölphase wenigstens etwa 8 Gew.-% und vorzugsweise nicht mehr als etwa 40 Gew.-% ausmacht, wobei Anteile der emulgierten Ölphase im Bereich von 10 bis 35 Gew.-% bevorzugt sind.
- 10 25. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß die oleophilen Alkohole und die gegebenenfalls vorliegenden Esteröle frei sind von ökologisch bedenklichen, insbesondere aromatischen Bestandteilen.
- 15 26. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß zusammen mit den oleophilen Alkoholen als ökologisch verträgliche Öle Esteröle aus wenigstens überwiegenden Anteilen von Monocarbonsäuren und ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen vorliegen, die vorzugsweise wenigstens anteilig einer der nachfolgenden Klassen zuzuordnen sind:
  - a) Ester aus  $C_{1-5}$ -Monocarbonsäuren und ein- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen, wobei Reste aus einwertigen Alkoholen wenigstens 6, bevorzugt wenigstens 8 C-Atome aufweisen und die mehrwertigen Alkohole bevorzugt 2 bis 6 C-Atome im Molekül besitzen,
  - 20 b) Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 16 C-Atomen, insbesondere Ester entsprechender aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren und ein- und/oder mehrfunktionellen Alkoholen der unter a) genannten Art,
  - c) Ester olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigter Monocarbonsäuren mit wenigstens 16, insbesondere 16 bis 24 C-Atomen und insbesondere monofunktionellen geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholen.
- 25 27. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß beim Vorliegen von Esterölen der Unterklasse c) diese wenigstens anteilig einer der nachfolgenden Unterklassen zuzuordnen sind:
  - 30 c1) Ester, die sich zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von zwei- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten  $C_{16-24}$ -Monocarbonsäuren ableiten.
  - c2) Ester, die sich zu nicht mehr als 35 Gew.-% von zwei- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten und dabei bevorzugt zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.
- 35 28. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß Esteröle auf Basis monofunktioneller, praktisch wasserunlöslicher Alkohole mit ausgeprägt oleophilem Charakter als Mischungskomponente in der Ölphase vorliegen, die gleich oder verschieden von dem in Form freier Alkohole vorliegenden Bestandteil der dispersen Ölphase sind.
- 40 29. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die im Esteröl vorliegenden Bestandteile monofunktioneller Alkohole so ausgewählt sind, daß bei einer im Gebrauch partiell auftretenden Esterhydrolyse im praktischen Betrieb inhalations-toxikologisch unbedenkliche Alkohole gebildet werden.
- 45 30. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß in der dispersen Alkohol-Ölphase basische Aminverbindungen ausgeprägt oleophilen Charakters und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit mitverwendet werden, die von aromatischen Bestandteilen frei sind und vorzugsweise wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest mit bevorzugt 8 bis 36 C-Atomen aufweisen.
- 50 31. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß auch die üblichen Hilfs- und Zuschlagsstoffe Wasser-basierter Emulsions-Bohrspülflüssigkeiten unter dem Kriterium ökologischer Verträglichkeit ausgewählt und insbesondere frei von toxischen Schwermetallverbindungen sind.
- 55 32. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie Zuschlagsstoffe zur Inhibierung der Wasseraufnahme quellfähiger Gesteinsschichten bzw. Tone enthalten.

33. Emulsionsbohrspülflüssigkeiten nach Ansprüchen 23 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig-basisch, insbesondere auf den Bereich von 7,5 bis 11 eingestellt sind.

## 5 Claims

1. Use of at least largely water-insoluble, mono- and/or polyfunctional alcohols of natural and/or synthetic origin which are fluid and/or at least plastically deformable at working temperature and have flash points of at least 80 °C, or corresponding solutions of mono-and/or polyhydric alcohols in ecologically acceptable water-insoluble oils as a dispersed oil phase of water-based O/W-emulsion drilling fluids, which are suitable for an environmentally considerate development of geological formations and which contain, if desired, insoluble, finely particulate weighting agents for the formation of water-based O/W-emulsion drilling muds and/or further additives such as emulsifiers, fluid-loss additives, wetting agents, alkali reserves and/or auxiliary substances for the inhibition of drilled rock of high water-sensitivity.
2. Embodiment according to claim 1, characterized in that the dispersed alcohol-oil phase is used in amounts of at least about 5 % by weight, preferably of at least about 8 % by weight in the O/W-fluid - percentages by weight referred to the sum of the un-weighted liquid parts alcohol-oil/water - and preferably constitutes not more than about 50 % by weight, in particular not more than about 40 % by weight - percentage by weight calculated as before.
3. Embodiment according to claims 1 and 2, characterized in that the water-insoluble alcohols constitute at least a substantial part of the continuous oil phase, and form are than 10 % by weight, preferably more than 50 % by weight of the latter.
4. Embodiment according to claims 1 to 3, characterized in that mono- and/or difunctional alcohols of an oleophilic nature and/or corresponding partial ethers of polyhydric, particularly difunctional alcohols are used.
5. Embodiment according to claims 1 to 4, characterized in that alcohols are used which are free from aromatic molecular constituents and preferably derive from straight-chain and/or branched chain hydrocarbon chains, which can also be olefin-unsaturated.
6. Embodiment according to claims 1 to 5, characterized in that monofunctional alcohols with at least 6 carbon atoms, preferably with at least 8 carbon atoms are used, which are straight-chain and/or branched chain and, if desired, at least partly olefin-unsaturated and in particular have up to 36 carbon atoms.
7. Embodiment according to claims 1 to 5, characterized in that oleophilic, optionally branched-chain diols with hydroxyl groups in the alpha,omega-position and/or on adjacent carbon atoms or their partial ethers with, e.g. monofunctional alcohols, are used.
8. Embodiment according to claim 7, characterized in that at least largely water-insoluble polyalkyleneglycol (mixed) ethers of in particular lower alkylene glycols, e.g. corresponding mixed ethers of ethylene oxide and/or propylene oxide with at least one free hydroxyl group are used in the continuous oil phase.
9. Embodiment according to claims 1 to 8, characterized in that for the admixture with the water-insoluble alcohols as ecologically acceptable, water-insoluble oils at least in part ester oils are used, of which the ester-forming alcohol components are derived from mono- and/or polyfunctional alcohols and thereby are selected such that even in practical use under partial ester saponification no toxicological risks are caused particularly on inhalation.
10. Embodiment according to claims 1 to 9, characterized in that as the ester oils additionally used, esters of monofunctional alcohols of natural and/or synthetic origin and of marked oleophilic character with preferably at least 6, in particular at least 8 carbon atoms are used, which are the same as or different from the oleophilic alcohols of the dispersed phase.

11. Embodiment according to claims 1 to 10, characterized in that when using ester oils based on polyfunctional alcohols, complete and/or partial esters in particular of lower alcohols with up to 4 OH-groups in the molecule, which can also exist as partial ethers and corresponding mixture components based on water-soluble polyols, in particular based on ethylene glycol, propylene glycol and/or glycerin can be preferred.
12. Embodiment according to claims 1 to 11, characterized in that oleophilic alcohols or their admixtures with ester oils are used, which have solidification values (pour point and setting point) below 0°C, preferably below -5°C and flash points of at least 100°C.
13. Embodiment according to claims 1 to 12, characterized in that as the dispersed oil phase, alcohols or their admixtures with ecologically acceptable oils are used, which as the continuous oil phase at 20°C have a Brookfield RVT viscosity of up to about 2 million mPa.s, preferably up to about 1 million mPa.s.
14. Embodiment according to claims 1 to 13, characterized in that the dispersed oil phase contains alcohols in admixtures with carboxylic acid esters from at least one of the following sub-classes:
  - a) Esters from C<sub>1-5</sub>-monocarboxylic acids and mono and/or polyfunctional alcohols, in which radicals from monohydric alcohols have at least 6, preferably at least 8 carbon atoms, and the polyhydric alcohols preferably have 2 to 6 carbon atoms in the molecule,
  - b) esters from monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin with 6 to 16 carbon atoms, in particular esters of corresponding aliphatic-saturated monocarboxylic acids and mono- and/or polyfunctional alcohols of the type given under a),
  - c) esters of olefin mono- and/or polyunsaturated monocarboxylic acids with at least 16, in particular 16 to 24 carbons atoms, and in particular monofunctional straight-chain and/or branched alcohols.
15. Embodiment according to claims 1 to 14, characterized in that ester oils as in claim 14 c), which are present in the dispersed phase are preferably assigned to at least one of the following sub-classes:
  - c1) esters which derive by are than 45 % by weight, preferably by more than 55 % by weight of di- and/or poly-olefin-unsaturated C<sub>16-24</sub>-monocarboxylic acids,
  - c2) esters which derive by not are than 35 % from di- and polyolefin-unsaturated acids, and are preferably at least about 60 % by weight mono-olefin-unsaturated.
16. Embodiment according to claims 1 to 15, characterized in that in the dispersed oil phase, basic amine compounds of marked oleophilic character and at most limited water solubility are used as additives.
17. Embodiment according to claims 1 to 16, characterized in that oleophilic amine compounds are also used which are at least largely free from aromatic constituents and of which the water solubility at room temperature is not are than about 1 % by weight.
18. Embodiment according to claims 1 to 17, characterized in that basic amine compounds are used as additives which have at least one long-chain hydrocarbon radical with preferably 8 to 36 carbon atoms.
19. Embodiment according to claims 1 to 18, characterized in that a dispersed oil phase is preferably used, in which the content of oleophilic amine compounds is up to 10 % by weight and preferably in the range of 0.1 to 2 % by weight - each referred to the oil phase.
20. Embodiment according to claims 1 to 19, characterized in that as the homogeneous aqueous phase, fresh water or water containing dissolved or suspended salts, particularly halides and/or carbonates of the alkali and/or alkaline-earth metals is used, which may also, if desired, be modified sea water.
21. Embodiment according to claims 1 to 20, characterized in that inorganic and/or organic auxiliary and loading agents are used for water-based emulsion drilling fluids or emulsion drilling muds, which are ecologically and toxicologically at least largely harmless, for example, free from soluble toxic heavy-metal compounds.
22. Embodiment according to claims 1 to 21, characterized in that the dispersed alcohol phase is used together with known inorganic and/or organic auxiliary substances for reducing the rock hydration of mineral strata which are prone to it.

23. Water-based O/W-emulsion-drilling fluids which in a homogeneous aqueous phase contain a stable-dispersed oil phase in amounts of 5 to 50 % by weight - percentage by weight referred to the sum of the un-weighted water and oil phase - together, if desired, with dissolved and/or dispersed auxiliary substances such as emulsifiers, fluid-loss additives, wetting agents, finely particulate weighting agents, salts, alkali reserves and/or disinfectants, characterized in that an at least substantial part of the dispersed oil phase is formed by water-dispersible mono- and/or polyfunctional alcohols of natural and/or synthetic origin which are fluid or at least plastically deformable at operating temperature and have flash points of at least 80 °C or by corresponding solutions of mono- and/or polyhydric alcohols in ecologically acceptable, water-insoluble oils.
24. Emulsion drilling fluids according to claim 23, characterized in that the dispersed oil phase constitutes at least about 8 % by weight and preferably not more than about 40 % by weight, with amounts of the emulsified oil phase preferred in the range of 10 to 35 % by weight.
25. Emulsion drilling fluids according to claims 23 and 24, characterized in that the oleophilic alcohols and the optionally present ester oils are free from ecologically questionable constituents, in particular aromatic constituents.
26. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 25, characterized in that, together with the oleophilic alcohols, as ecologically acceptable oils, ester oils are present of at least substantial parts of monocarboxylic acids and mono- and/or polyhydric alcohols, which can preferably at least in part be allocated to one of the following classes:
- Esters from C<sub>1-5</sub>-monocarboxylic acids and mono- and/or polyfunctional alcohols, in which radicals from monohydric alcohols have at least 6, preferably at least 8 carbon atoms, and the polyhydric alcohols preferably have 2 to 6 carbon atoms in the molecule,
  - esters from monocarboxylic acids of synthetic and/or natural origin with 6 to 16 carbon atoms, in particular esters of corresponding aliphatic-saturated monocarboxylic acids and mono- and/or polyfunctional alcohols of the type given under a),
  - esters of olefin mono- and/or poly-unsaturated monocarboxylic acids with at least 16, in particular 16 to 24 carbons atoms, and in particular monofunctional straight-chain and/or branched alcohols.
27. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 26, characterized in that when ester oils of sub-class c) are present in the dispersed phase these are assigned at least in part to one of the following sub-classes:
- esters which derive by more than 45 % by weight, preferably by more than 55 % by weight from di- and/or poly-olefin-unsaturated C<sub>16-24</sub>-monocarboxylic acids,
  - esters which derive by not more than 35 % from di- and polyolefin-unsaturated acids, and are preferably at least about 60 % by weight mono-olefin-unsaturated.
28. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 27, characterized in that ester oils based on monofunctional, practically water-insoluble alcohols with marked oleophilic character are present as mixture components in the oil phase, which are identical or different from the constituent of the dispersed oil phase present in the form of free alcohols.
29. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 28, characterized in that the constituents of monofunctional alcohols present in the ester oil are selected such that when in use there is a partial-ester hydrolysis in practical operation, there are no alcohols formed which are un-safe in that they are toxic when inhaled.
30. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 29, characterized in that in the dispersed alcohol-oil phase, basic amine compounds of marked oleophilic character and at most limited water solubility are also used which are free from aromatic constituents and have preferably at least one long-chain hydrocarbon radical with preferably 8 to 36 carbon atoms.
31. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 30, characterized in that the usual auxiliary and loading substances of water-based emulsion-drilling fluids are also selected with the criterion of ecological acceptability and in particular are free from toxic heavy metal compounds.

32. Emulsion drilling fluids according to claims 23 to 31, characterized in that they contain loading substances for the inhibition of the water-absorption of swellable rock strata or clays.
33. Emulsion-drilling fluids according to claims 23 to 32, characterized in that they are adjusted to a pH-value in the range of about neutral to moderately alkaline, in particular to the range from 7.5 to 11.

#### Revendications

1. Utilisation d'alcools uni-et/ou plurifonctionnels, au moins largement insolubles dans l'eau, fluides et/ou au moins déformables plastiquement à la température de travail et possédant des points de flamme d'au moins 80 ° C, d'origine naturelle et/ou synthétique, ou des solutions correspondantes d'alcools uni-et/ou plurifonctionnels dans des huiles insolubles dans l'eau, compatibles écologiquement, comme phase huileuse dispersée de boues de forage en émulsion O/W basées sur l'eau, qui sont appropriées pour une exploration ménageant l'environnement de formations géologiques et qui contiennent pour cela si désiré, des agents changeants finement divisés pour la formation de suspension de boues de forage en émulsion O/W basées sur l'eau, et/ou d'autres additifs comme des agents émulsionnants, des additifs de perte de fluide, des agents mouillants, des réserves d'alcali, et/ou des adjuvants pour inhiber une sensibilité accrue à l'eau des roches perforées.
2. Mode d'exécution selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase huileuse d'alcool dispersée est mise en œuvre en quantités d'au moins environ 5 % en poids, de préférence d'au moins environ 8 % en poids dans la boue O/W, les % en poids étant rapportés à la somme des fractions de liquide non chargées eau/huile-alcool, et ainsi représente de préférence pas plus de 50 % en poids, et en particulier pas plus d'environ 40 % en poids, les % en poids étant calculés comme précédemment.
3. Mode d'exécution selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les alcools insolubles dans l'eau représentent une fraction au moins substantielle de la phase huileuse continue et ainsi ceux-ci forment pour plus de 10 % en poids, de préférence pour plus de 50 % en poids.
4. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que des alcools uni-et/ou difonctionnels de constitution oléophile et/ou les éthers partiels correspondants d'alcools plurivalents, en particulier difonctionnels, sont mis en œuvre;
5. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise des alcools, qui sont dépourvus de constituants de molécules aromatiques et qui dérivent de préférence de chaînes hydrocarbonées droites et/ou ramifiées qui peuvent être également non saturées oléfiniquement.
6. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que des alcools unifonctionnels ayant au moins 6 atomes de carbone, de préférence ayant au moins 8 atomes de carbone, sont utilisés qui sont à chaîne droite et/ou à chaîne ramifiée et si désiré au moins partiellement sont non saturés oléfiniquement et possèdent en particulier jusqu'à 36 atomes de carbone.
7. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que sont mis en œuvre des diols oléophiles, éventuellement ramifiés ayant des groupes hydroxyle en position  $\alpha$ ,  $\omega$  et/ou sur des atomes de carbone voisins ou leurs éthers partiels avec par exemple des alcools unifonctionnels.
8. Mode d'exécution selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on met en œuvre des éthers (mixtes) de polyalcoylèneglycol, au moins largement insolubles dans l'eau avec, en particulier, des alcoylèneglycols inférieurs par exemple les éthers mixtes correspondants d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec au moins un groupe hydroxyle libre, dans la phase huileuse continue.
9. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise pour le mélange avec des alcools insolubles dans l'eau, comme huiles insolubles dans l'eau, compatibles écologiquement, au moins partiellement des huiles estérifiées, dont les composants alcooliques qui forment l'ester, dérivent d'alcools uni-et/ou plurifonctionnels et pour cela sont choisis de préférence de sorte qu'aussi dans l'utilisation pratique avec saponification partielle de l'ester, on ne dégage aucun danger toxicologique, en particulier aucun danger toxicologique par inhalation.

10. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise comme huile estérifiée utilisée conjointement, des esters d'alcools monofonctionnels d'origine naturelle et/ou synthétique et de caractère nettement oléophile, ayant de préférence au moins 6 et en particulier au moins 8 atomes de carbone, qui sont identiques ou différents des alcools oléophiles de la phase huileuse dispersée.
11. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise lors de l'utilisation conjointe d'huiles estérifiées à base d'alcools plurifonctionnels, des esters complets et/ou partiels en particulier d'alcools inférieurs ayant jusqu'à 4 groupes OH dans la molécule, qui peuvent exister aussi sous forme d'éther partiel, parmi lesquels les composants du mélange correspondants à base de polyols solubles dans l'eau, en particulier à base d'éthylèneglycol, propylèneglycol et/ou glycérol peuvent être préférés.
12. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des alcools oléophiles ou leurs mélanges avec des huiles estérifiées, qui possèdent des valeurs de solidification (point d'écoulement et point de solidification) en dessous de 0 °C, de préférence en dessous de -5 °C et pour cela des points de flamme d'au moins 100 °C.
13. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on utilise comme phase dispersée huileuse, des alcools ou leurs mélanges, avec des huiles compatibles écologiquement, qui possèdent en tant que phase huileuse continue à 20 °C, une viscosité Brookfield RVT allant jusqu'à 2 millions de mPa.s, de préférence jusqu'à environ 1 million de mPa.s.
14. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la phase huileuse dispersée contient des alcools en mélange avec des esters d'acide carboxylique appartenant à au moins une des sous-classes suivantes:
- a) les esters d'acides monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et d'alcools uni et/ou plurifonctionnels pour lesquels les restes provenant des alcools unifonctionnels possèdent au moins 6, de préférence au moins 8 atomes de carbone et les alcools plurivalents possèdent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone.
  - b) les esters d'acides monocarboxyliques d'origine synthétique et/ou naturelle ayant de 6 à 16 atomes de carbone, en particulier les esters d'acides monocarboxyliques saturés aliphatiques correspondants et d'alcools uni et/ou plurifonctionnels du type mentionné en a).
  - c) les esters d'acides monocarboxyliques oléfiniquement une fois et/ou plusieurs fois non saturés ayant au moins 16, en particulier de 16 à 24 atomes de carbone et d'alcools en particulier unifonctionnels, en chaîne droite et/ou ramifiés.
15. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les huiles estérifiées qui sont présentes dans la phase dispersée selon la revendication 14 c), doivent être attribuées au moins à l'une des sousclasses suivantes :
- c1) les esters qui dérivent pour plus de 45 % en poids, de préférence pour plus de 55 % en poids, d'acides monocarboxyliques en C<sub>16</sub> à C<sub>24</sub> deux fois ou plusieurs fois oléfiniquement non saturés.
  - c2) les esters qui dérivent pour pas plus de 35 % en poids d'acides deux ou plusieurs fois oléfiniquement non saturés et pour cela de préférence sont non saturés une fois oléfiniquement pour au moins environ 60 %.
16. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'on utilise conjointement dans la phase huileuse dispersée des composés aminés basiques de caractère oléophile marqué et de solubilité dans l'eau au maximum limitée en tant qu'additif.
17. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les composés aminés oléophiles sont utilisés conjointement, qui sont au moins d'une manière prépondérante dépourvus de constituants aromatiques et dont la solubilité dans l'eau s'élève à température ambiante à pas plus d'environ 1 % en poids.
18. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on opère avec des composés aminés basiques comme additifs, qui possèdent au moins un reste hydrocarboné à longue chaîne avec de préférence de 8 à 36 atomes de carbone.

19. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'on opère avec une phase huileuse dispersée dont la teneur en composés aminés oléophiles s'élève jusqu'à 10 % en poids et se situe de préférence dans la zone de 0,1 à 2 % en poids, à chaque fois rapporté à la phase aqueuse.
- 5 20. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme phase aqueuse homogène, de l'eau douce ou de l'eau contenant des sels dissous ou en suspension, en particulier des halogénures et/ou des carbonates de métaux alcalins et/ou de métal alcalino-terreux, qui peut être aussi - si désiré - de l'eau de mer modifiée.
- 10 21. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'on utilise conjointement des substances auxiliaires et de supplément minérales et/ou organiques pour des boues en émulsion basées sur l'eau, ou des boues de forage en émulsion qui sont inoffensives au moins largement sur le plan écologique et toxicologique, par exemple sont dépourvues de dérivés de métaux lourds toxiques solubles.
- 15 22. Mode d'exécution selon les revendications 1 à 21, caractérisé en ce que l'on utilise les phases alcooliques dispersées conjointement avec des substances auxiliaires minérales et/ou organiques connues, en vue de la limitation de l'hydratation de la roche des couches minéraliennes destinées à cela;
- 20 23. Fluides de boues de forage en émulsion O/W basés sur l'eau, qui renferment dans une phase aqueuse homogène, une phase huileuse stable à la dispersion en quantités de 5 à 50 % en poids, les % en poids étant rapportés à la somme des phases aqueuses et huileuses non chargées, si désiré conjointement avec des substances auxiliaires dissoutes et/ou dispersées comme des agents émulsionnants, des additifs pour la perte de fluides, des agents mouillants, des substances chargeantes finement divisées, des sels, des réserves d'alcali, et/ou des agents désinfectants, caractérisés en ce qu'un pourcentage au moins substantiel de la phase huileuse dispersée est formé par des alcools uni-et/ou plurifonctionnels, dispersibles dans l'eau, fluides ou au moins plastiquement déformables à la température de travail et qui possèdent un point de flamme d'au moins 80 °C, d'origine naturelle et/ou
- 25 30 synthétique, ou par des solutions correspondantes d'alcools uni-et/ou plurivalentss dans des huiles insolubles dans l'eau, compatibles écologiquement.
24. Fluides de boues de forage en émulsion selon la revendication 23, caractérisés en ce que la phase huileuse dispersée, représente au moins environ 8 % en poids et de préférence pas plus de 40 % en poids, dans laquelle les fractions de la phase huileuse en émulsion sont de préférence au niveau de 10 à 35 % en poids.
- 35 25. Fluides de bornes de forage en émulsion selon les revendications 23 et 24, caractérisés en ce que les alcools oléophiles et les huiles estérifiées qui sont éventuellement présentes, sont dépourvus de constituants nocifs sur le plan écologique, en particulier aromatiques.
- 40 26. Fluides de bornes de forage en émulsion selon les revendications 23 à 25, caractérisés en ce que conjointement aux alcools oléophiles, on trouve comme huiles compatibles écologiquement des huiles estérifiées à base de fractions au moins prédominantes d'acides monocarboxyliques et d'alcools uni-et/ou plurivalents qui sont à attribuer de préférence au moins partiellement à une des classes suivantes :
- 45 a) les esters d'acides monocarboxyliques en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> et d'alcools uni-et/ou plurifonctionnels, parmi lesquels des restes d'alcool univalent possèdent au moins 6 et de préférence au moins 8 atomes de carbone et les alcools plurivalents possèdent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone dans la molécule.
- 50 b) les esters d'acides monocarboxyliques d'origine synthétique et/ou naturelle ayant de 6 à 16 atomes de carbone, en particulier des esters des acides monocarboxyliques saturés aliphatiques correspondants et d'alcools uni-et/ou plurifonctionnels du type mentionné en a).
- 55 c) les esters d'acides monocarboxyliques oléfiniquement une fois et/ou plusieurs fois non saturés, ayant au moins 16 et en particulier de 16 à 24 atomes de carbone et des alcools en particulier unifonctionnels à chaîne droite et/ou ramifiés.



27. Fluides de bornes de forage en émulsion selon les revendications 23 à 26, caractérisés en ce qu'en présence d'huiles estérifiées de la sous-classe c), celles-ci doivent être attribuées au moins partiellement à une des sous-classes suivantes :
- c1 - les esters qui dérivent pour plus de 45 % en poids, de préférence pour plus de 55 % en poids, d'acides monocarboxyliques en  $C_{16}$  à  $C_{24}$  deux fois et/ou plusieurs fois oléfiniquement non saturés.
  - c2 - les esters qui dérivent pour pas plus de 35 % en poids d'acides deux fois et plusieurs fois oléfiniquement non saturés et pour cela de préférence pour au moins environ 60 % en poids sont une fois oléfiniquement non saturés.
28. Fluides de boues de forage en émulsion selon les revendications 23 à 27, caractérisés en ce que les huiles estérifiées à base d'alcools pratiquement insolubles dans l'eau, unifonctionnels, ayant un caractère oléophile marqué, se présentent comme composants de mélange dans la phase huileuse, qui sont identiques ou différents du constituant se trouvant sous forme d'alcool libre de la phase huileuse dispersée.
29. Fluides de boues de forage en émulsion selon les revendications 23 à 28, caractérisés en ce que les constituants présents dans l'huile estérifiée, des alcools unifonctionnels sont choisis, de sorte que lors d'une hydrolyse d'ester qui survient partiellement dans l'utilisation en fonctionnement pratique, des alcools inoffensifs sur le plan de la toxicologie de l'inhalation sont formés.
30. Fluides de boues de forage en émulsion selon les revendications 23 à 29, caractérisés en ce que l'on utilise conjointement dans la phase huileuse, alcoolique, dispersée, des composés aminés basiques de caractère nettement oléophile, et de solubilité dans l'eau au maximum limitée, qui sont dépourvus de constituants aromatiques et qui possèdent de préférence au moins un reste hydrocarboné à longue chaîne ayant de préférence de 8 à 36 atomes de carbone.
31. Fluides de boues de forage en émulsion selon les revendications 23 à 30, caractérisés en ce que les substances auxiliaires et de supplément habituelles des fluides de bornes de forage en émulsion basées sur l'eau, sont choisies selon les critères de la compatibilité écologique et en particulier sont dépourvues de dérivés de métaux lourds toxiques.
32. Fluides de bornes de forage en émulsion selon les revendications 23 à 31, caractérisés en ce qu'ils renferment des substances de supplément pour éviter l'absorption d'eau des couches rocheuses ou des argiles susceptibles de gonfler.
33. Fluides de boues de forage en émulsion selon les revendications 23 à 32, caractérisés en ce qu'ils sont ajustés à une valeur de pH située dans la zone d'environ neutre à modérément basique, en particulier dans la zone de 7,5 à 11.

